Beitrag

zur

Kenntnis des α- und β-Dinaphtylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

von

Max Cantor

aus Mainz.

Erlangen.

Druck von Aug. Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.

1892.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosphischen Fakultät der kgl. Universität Erlangen.
Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Seinem lieben Vater

Herrn Hugo Cantor

in Dankbarkeit

gewidmet

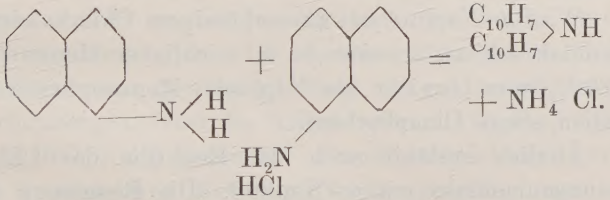
vom Verfasser.

An dieser Stelle ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Otto Fischer für das rege Interesse und die freundliche Beihilfe, die er vorliegender Arbeit angedeihen liess, meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Beitrag zur Kenntnis des α- und β-Dinaphtylamins.

Da die vorliegende Arbeit sich mit Abkömmlingen des α- und β-Dinaphtylamins beschäftigt, so dürfte es wohl am Platze sein, eine kurze Übersicht über die Darstellungsweisen und die wichtigsten bis jetzt dargestellten Derivate dieser Körper vorauszuschicken.

Das α-Dinaphtylamin kristallisiert in schönen quadratischen Blättchen vom Schmelzpunkt 111°; es löst sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol. Seine Hauptdarstellungsweise ist die von Girard und Vogt (Bl. 18. 68) im Allgemeinen für die sekundären Monamine angegebene, durch Erhitzen gleicher Moleküle des primären Amins und seines Hydrochlorats auf 280 — 300° unter Druck.



Nach dieser Methode habe ich mir das für die folgenden Untersuchungen notwendige Material dargestellt. Die Ausbeute ist gut.

Landshoff (s. B. XI. 639) erhielt das α-Dinaphtylamin in ziemlich bedeutenden Mengen, als er, zum Zweck eines Methylierungsversuches des α-Naphtylamins Chlormethyl durch auf 150 — 180° erhitztes α-Naphtylamin leitete.

Der Vorgang ist so zu erklären, dass das bei der Methylierung eines Moleküls α-Naphtylamin entstehende salzsaure α-Naphtylamin

$$2\,C_{10}H_7 \cdot NH_2 + CH_3 \cdot Cl = \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ CH_3 \end{matrix} > NH + C_{10}H_7 \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ HCl \end{matrix}$$

nach der zuerst angebenen Darstellungsweise auf ein zweites Molekül α-Naphtylamin unter Salmiakabspaltung einwirkt. Weitere Bildungsweisen s. β-Dinaphtylamin.

Das β-Dinaphtylamin bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 170,5 °; es ist wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in kochendem Benzol und Eisessig. Die Lösungen fluorescieren schwach blau.

Von Merz und Weith (s. B. XIII. 1300 resp. XIV. 2344) wurde die Darstellung der beiden Dinaphtylamine aus den entsprechenden Naphtolen, resp. Naphtolen und Mononaphtylaminen zuerst angegeben. Diese Studien wurden von ihren Schülern, hauptsächlich Benz und Calm weiter verfolgt.

Benz (s. B. XVI. 8) beschäftigt sich mit der Einwirkung von Chlorkalcium- und Chlorzinkammoniak auf die Naphtole. Das Ergebnis seiner Arbeit ist in kurzem folgendes:

Wird β-Naphtol mit überschüssigem Chlorkalciumammoniak erhitzt, so entsteht in reichlicher Menge (bis zu 80 % vom Gewicht des Naphtols) Mononaphtylamin, daneben etwas Dinaphtylamin.

Ähnlich verläuft auch die Reaktion des Chlorkalciumammoniaks mit α-Naphtol. Die Benutzung des stärker wasserentziehenden Chlorzinkammoniaks an Stelle des Chlorkalciumammoniaks veranlasst wie beim α-, so auch beim β-Napthol, dass die Bildung des primären Amins abnimmt, das sekundäre dagegen in grossen Mengen auftritt (bis zu 65 % vom Gewicht des angewandten α-Naphtols und bis zu 80 % von dem des β-Naphtols).

Die Dinaphtylamine entstehen auch beim Erhitzen

der Naphtole mit den Mononaphtylaminen und Chlorkalcium, das α-Dinaphtylamin spärlich, dagegen das β-Isomere in grosser Menge (bis zu 65 % vom Gewicht des β-Naphtols + Naphtylamins). Wird statt des Chlorkalciums Chlorzink angewandt, so ist die Ausbeute an den beiden Dinaphtylaminen eine grössere, aber ihre Reinigung bietet mehr Schwierigkeit. Durch Erhitzen von α-Naphtol und β-Naphtylamin mit Chlorkalcium war das gemischte sekundäre Amin nicht zu erhalten, sondern es entstanden infolge einer ausschliesslichen Zersetzung des β-Naphtylamins, β-Dinaphtylamin und Ammoniak.

Diese Metamorphose erfährt das primäre Amin schon beim Erhitzen für sich allein, in grösserem Betrage mit Chlorkalcium, und endlich in beinahe erschöpfender Weise mit Chlorzink. Dagegen lässt sich das gemischte sekundäre Amin durch Erhitzen von β-Naphtol mit α-Naphtylamin und Chlorkalcium unschwer darstellen. Die Ausbeute beträgt etwa 35 % vom Gewicht des Naphtols + Naphtylamins.

Das α, β-Dinaphtylamin kristallisiert aus Äther-Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 110 — 111°. Es schliesst sich im Gesamtcharakter den beiden andern Dinaphtylaminen an. Die 3 sekundären Amine liefern mit Pikrinsäure alle wenig lösliche und gut kristallisierende Verbindungen, denen die Kollektivformel $(C_{10}H_7)_2$ NH . 2 $[C_6H_2(NO_2)_3OH]$ zukommt. Durch Acetylchlorid werden die 3 sekundären Monamine in Acetylverbindungen von der Formel $(C_{10}H_7)_2NCOCH_3$ übergeführt. Wie oben erwähnt, wird beim Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak auf ca. 210° neben wenig β-Naphtylamin viel β-Dinaphtylamin gebildet. Calm (s. B. XV. 609) suchte die Bildung des sekundären Amins zu verhindern oder wenigstens zu mässigen, indem er statt des Ammoniaks ein Säureamid, das Acetamid, anwandte. Aus Zweckmässigkeitsgründen liess er jedoch nicht

das Acetamid direkt einwirken, sondern statt dessen Natriumacetat und Salmiak, wobei sich das Acetamid aus dem intermediär entstehenden Ammoniumacetat unter spontaner Wasserabspaltung bildet. Vollkommen war der Erfolg nicht, doch brachte er es dahin, dass nicht mehr viel Dinaphtylamin neben viel Acetnaphtalid und etwas freiem β-Naphtylamin gebildet wurde. Das Auftreten des Dinaphtylamins ist zu erklären durch eine sekundäre Umsetzung zwischen zunächst gebildetem Acetnaphtalid und überschüssigem Naphtol.

$$N\begin{cases} CH_3 \cdot CO \\ H \\ C_{10}H_7 \end{cases} + OH \cdot C_{10}H_7 = \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!>\!NH + CH_3 \cdot COOH.$$

Genau in derselben Weise verlief die Reaktion mit α-Naphtol.

Das β-Dinaphtylamin entsteht auch neben Acetnaphtalid beim Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig (s. Jakobson, Liebermann A. 211, 43); auch beim Erhitzen von β-Naphtylamin im Salzsäurestrom auf 170 — 190° (s. Klopsch B. XVIII 1586).

Ris (s. B. XIX. 2240) stellte ein dem Thiodiphenylamin, der Muttersubstanz der Lauth'schen Farbstoffe, analoges Thio-β-dinaphtylamin dar durch Erhitzen von β-Dinaphtylamin und Schwefel auf 250°.

$$NH\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} + 2\ S = NH\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!>\!S + H_2S$$

Dieses Thiodinaphtylamin kann durch Entschwefelung vermittelst metallischen Kupfers in ein β-Dinaphtylcarbazol oder Dinaphtylimid

$$NH\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}$$

übergeführt werden.

Erhitzt man aber das Thiodinaphtylamin mit oberflächlich oxydiertem Kupfer unter Verschluss auf 250 bis

280°, so wird S gegen O ausgetauscht, und man erhält ein Oxy-β-dinaphtylamin $NH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O$.

Das Ris'sche Thiodinaphtylamin erhielt auch Kym (s. B. XXI. 2807) durch Vermischen der Benzollösungen von β-Dinaphtylamin und Einfach-Chlorschwefel neben 2 isomeren Dithioverbindungen, welch' letztere beim Kochen ihrer Lösungen unter H_2S Entwicklung in ersteres übergehen. Zweifach-Chlorschwefel und β-Dinaphtylamin liefern in Benzollösung zusammengebracht als Hauptprodukt ebenfalls das Ris'sche Thiodinaphtylamin neben geringen Mengen eines Isomeren.

Ris (s. B. XIX. 2016) hat das β-Dinaphtylamin durch Erhitzen mit HCl unter Druck in β-Naphtylamin und β-Naphtol gespalten. Derselbe (s. B. XX. 2618) substituierte den Imidwasserstoff des β-Dinaphtylamins durch Methyl und Äthyl, indem er das sekundäre Amin mit den betreffenden Alkyljodiden erhitzte. Chlorameisensäuremethylester wirkte bei 130° im Sinne folgender Gleichung ein

$$(C_{10}H_7)_2 \cdot N\boxed{H + Cl} \cdot COOC \cdot H_3 = (C_{10}H_7)_2 \cdot NCOOCH_3 + HCl.$$

Überschüssiges Brom bildete Tetra-brom-, bei Gegenwart von Bromaluminium Okto-brom-β-Dinaphtylamin.

Salpetrige Säure erzeugte ein Nitrosamin. Mit Eisessig verdünnte HNO_3 lieferte je nach der Temperatur ein Di- oder Tetra-nitroprodukt.

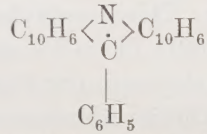
Das ebenfalls von Ris dargestellte Benzoylderivat lieferte durch Nitrieren ein Mononitroprodukt, das durch Reduktion in eine Anhydrobase, das Benzenyl-naphtyl-naphtylendiamin

$$C_{10}H_7—N—C—C_6H_5$$
$$C_{10}H_6—N$$

übergeht.

Claus und Richter (s. B. XVII. 1595) haben

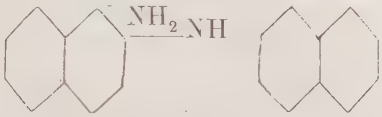
aus dem Benzoyldinaphtylamin durch Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid unter Wasserabspaltung ein Phenyl-β-naphtacridin erhalten.



Phenyl-β-naphtacridin.

Im Vorstehenden glaube ich das Wesentlichste aus der Litteratur der Dinaphtylamine angeführt zu haben, und wende ich mich nun zu meiner Arbeit, die ich im Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Otto Fischer zu Erlangen ausgeführt habe. Dieselbe beschäftigt sich, wie zu Eingang bemerkt, mit einigen Abkömmlingen der Dinaphtylamine.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Otto Fischer versuchte ich ein am Stickstoff substituiertes Naphtylendiamin, das α-Amido β-dinaphtylamin

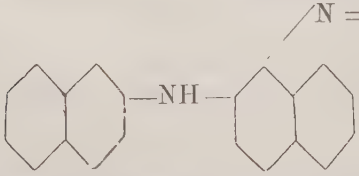


darzustellen.

Es sollte die Einführung einer neuen Amidogruppe in das $\beta\beta$-Dinaphtylamin durch Vermittlung des entsprechenden Azokörpers nach der bekannten Methode geschehen.

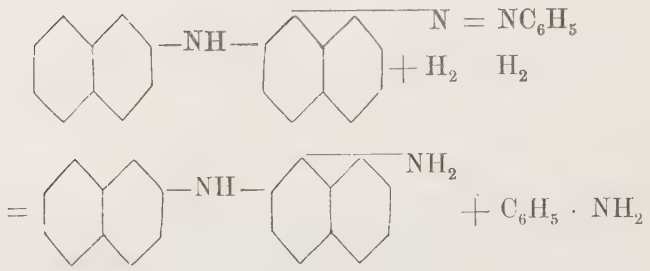
Ich stellte mir zu diesem Zweck das Benzol-azo-β-dinaphtylamin nach der Angabe von Matthes (s. B. XXIII. 1333) dar. β-Dinaphtylamin wurde in Alkohol suspendiert und unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln die berechnete Menge Diazobenzolchlorid eingetragen.

Der abgeschiedene Azokörper von der Konstitution

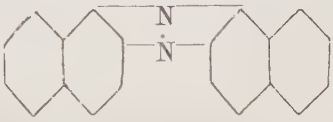


wurde durch Umkristallisieren gereinigt.

Es war nun mein Bestreben durch Reduktionsmittel das Molekül zu spalten; und zwar sollte durch Aufnahme von vier H-Atomen ein Zerfall in α-Amido β-dinaphtylamin einerseits und Anilin andrerseits erfolgen



Es wurden zu diesem Zweck verschiedene Reduktionsmittel angewandt. Hauptsächlich wurden die Versuche mit alkoholischem Schwefelammonium unter Druck bei 100° angestellt, da der Azokörper, wie schon Matthes ausdrücklich angiebt, bei Gegenwart von Säuren bereits bei gelindem Erwärmen leicht $\alpha\beta$-Naphtazin bildet.



$\alpha\beta$-Naphtazin.

Wenn man den Azokörper einige Stunden im Einschlussrohr mit alkoholischem Schwefelammon auf Wasserbadtemperatur erhitzte, so war vollständige Entfärbung eingetreten, und es hatten sich schön kristallisierte weisse Blättchen abgeschieden, die aber nicht das erwartete Amidoprodukt waren, sondern merkwürdigerweise regeneriertes β-Dinaphtylamin. Dass sich daneben geringe Mengen des Amidoproduktes gebildet hatten, zeigte der Umstand, dass, wenn man das Reaktionsprodukt für sich oder besser mit etwas Bleioxyd über den Schmelzpunkt erhitzte, und dann in Eisessig löste, die bekannte, schön grüne Fluorescenz des $\alpha\beta$-Naphtazins auftrat, die nur durch die Gegenwart eines Körpers mit 2 N-Atomen erklärt werden kann.

Ein einziges Mal gelang es aus den Mutterlaugen eine geringe Menge eines gelblichen Körpers zu isolieren,

der den Schmelzpunkt 190° zeigte, während das β-Dinaphtylamin schon bei 170° schmilzt.

Die Analyse ergab Werte, die auf das Amidoprodukt annähernd stimmen.

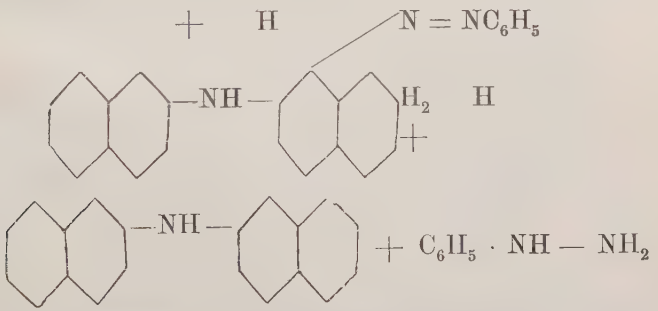
0,1893 gr Substanz lieferten 0,5890 gr CO_2 und 0,1031 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16} \cdot N_2$
C	84,84	84,51
H	6,07	5,63

Nun misslangen aber alle Versuche, irgendwie nennenswerte Mengen des Amidoproduktes zu erhalten.

Nicht besser waren die Erfolge bei der Reduktion in saurer Lösung; in der Wärme trat die erwähnte Azinbildung ein, in der Kälte ging die Reaktion nur sehr langsam und unvollkommen von statten; und das durch Umkristallisieren gereinigte Reduktionsprodukt zeigte wiederum den Schmelzpunkt des β-Dinaphtylamins.

Man müsste also annehmen, dass der Prozess im Wesentlichen nicht so verläuft, dass die Spaltung an Stelle der Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen eintritt, sondern zwischen dem Naphtalinkern und dem nächstehenden N-atom, sodass unter Abspaltung von Phenylhydrazin das β-Dinaphtylamin regeneriert wird.



Doch gelang es nicht, in den Reduktionsprodukten Phenylhydrazin nachzuweisen, wohl aber Anilin, sodass man denken müsste, das entstandene Hydrazin sei durch

Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen in Anilin und Ammoniak zerfallen, eine Annahme, die der seither beobachteten Beständigkeit der Hydrazine gegen reducierende Agentien widerspricht. Da sich die wiederholten Versuche, das α-Amido β-dinaphtylamin darzustellen als vergeblich erwiesen, verliess ich dies Gebiet und arbeitete weiter mit dem, dem β-Dinaphtylamin isomeren α-Dinaphtylamin.

Aus diesem stellte ich zuerst das Benzolazo α-dinaphtylamin und sein Chlorhydrat dar und analysierte beide.

Dieser Azokörper ist im Gegensatz zu dem vom β-Dinaphtylamin sich ableitenden befähigt Salze zu bilden, sodass, wenn man zur alkoholischen Lösung des α-Dinaphtylamins Diazobenzolchlorid zugiebt, sich das salzsaure Salz des Azokörpers nach einigem Stehen als dicker Kristallbrei abscheidet. Das Salz wurde durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure in Form stahlblauer derber Kristalle erhalten.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2020 gr. Substanz lieferten 0,0687 gr AgCl.

Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_3Cl$.
8,42	8,67 % Cl

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2020 gr Substanz lieferten 0,0861 gr H_2O und 0,5602 gr CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{20} \cdot N_3Cl$
C	75,64	76,19
H	4,75	4,88

Das beschriebene Hydrochlorat erleidet schon durch Wasser eine teilweise Zersetzung; durch Anreiben mit ganz verdünntem Ammoniak wurde der freie Azokörper dargestellt und durch Umkristallisieren aus

Alkohol unter Zusatz von Wasser in schönen glänzenden hellroten Blättchen erhalten.

Schmelzpunkt 129°.

Analyse:

0,1890 gr Substanz lieferten 0,0871 gr H_2O und 0,5791 gr CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{19} \cdot N_3$
C	83,60	83,64 %
H	5,13	5,09

Ein zweckmässiges Verfahren zur Darstellung dieses Azokörpers ist auch das folgende: Man giebt zur alkoholischen Lösung des α-Dinaphtylamins festes essigsaures Natron und setzt dann erst Diazobenzolchlorid zu. Da ein essigsaures Salz des Azokörpers nicht existensfähig ist, so scheidet sich letzterer direkt ab.

In gleicher Weise wie Diazobenzolchlorid wirken auch die von den Homologen des Benzols sich ableitenden Diazokörper auf das α-Dinaphtylamin ein.

So wurde zum Beispiel das analoge p. Toluidinderivat genau in der vorher angegebenen Weise dargestellt.

Es ist etwas dunkler gefärbt als der entsprechende Benzolkörper. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

Das Hydrochlorat ist von dem vorher erwähnten äusserlich nicht zu unterscheiden und wird ebenso, wie jenes schon von Wasser teilweise zersetzt.

Analyse des p. Toluol-azo-α-Dinaphtylamins:

0,1877 gr Substanz lieferten 0,0930 gr H_2O und 0,5745 gr CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3$
C	83,49	83,72 %
H	5,49	5,43

Es war nun ursprünglich beabsichtigt durch Reduktion dieser Azokörper zu dem entsprechenden

Amidoprodukt, dem p. Amido-α-dinaphtylamin zu gelangen, in derselben Weise, wie es für das Ortho-amido-β-dinaphtylamin oben ausgeführt wurde.

Dieses p Amido-α-dinaphtylamin wurde bereits von Wacker (s. A. 243 S. 300) aus dem entsprechenden Nitrosokörper dargestellt.

Da aber die Spaltung der Azokörper nicht gut von statten geht, das Reduktionsprodukt durch das gebildete Anilin leicht verschmiert und von letzterem schwer zu trennen ist, so schlug ich zur Darstellung den von Wacker bereits betretenen Weg ein.

Das aus dem α-Dinaphtyl-nitrosamin durch Umlagerung vermittelst alkoholischer Salzsäure gewonnene p. Nitroso-α-dinaphtylamin wurde nach Wacker's Angabe entweder mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit alkoholischem Schwefelammon reduciert und so das p. Amido-α-dinaphtylamin erhalten. Dieser Körper ist schwierig ganz rein zu erhalten und sehr empfindlich gegen Luft und Licht.

Er zeigt grosse Fähigkeit sich mit aromatischen Aldehyden unter Austritt von einem Molekül Wasser zu kondensieren. Kondensationen wurden ausgeführt mit Benzaldehyd, Zimmtaldehyd und Salicylaldehyd. Die Kondensationsprodukte zeigen unter einander grosse Ähnlichkeit in Farbe und Kristallform; alle kristallisieren in schönen gelben bis gelbbraunen Blättchen.

Wenn man das Amidoprodukt mit dem betreffenden Aldehyd in molekularen Mengen zusammenbringt, so tritt schon in der Kälte Reaktion ein, indem sich ersteres in letzterem zu einer zähflüssigen Masse löst.

Zur Vollendung der Reaktion wurde dann einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Masse vollständig zu harten Kristallen erstarrt. Die Reaktion verläuft quantitativ. Die Kondensationsprodukte kristallisieren vorzüglich aus absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Benzol.

Analyse der Kondensation mit Benzaldehyd.

Schmelzpunkt 114°.

0,2390 gr Substanz lieferten 0,7596 gr CO_2 und 0,1183 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{20}N_2$
C	86,69	87,10 %
H	5,50	5,37

Analyse der Kondensation mit Zimmtaldehyd.

Schmelzpunkt 177°.

0,1974 gr Substanz lieferten 0,6291 gr CO_2 und 0,0980 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{22}N_2$
C	86,93	87,43
H	5,52	5,53

Kondensation mit Salicylaldehyd.

Schmelzpunkt 135°.

a) Analyse.

0,2213 gr Substanz lieferten 0,6745 gr CO_2 und 0,1025 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{20}N_2O$
C	83,10	83,51
H	5,15	5,15

b) Stickstoffbestimmung.

0,1560 gr Substanz lieferten 10,5 ccm Stickstoff gemessen bei 17° C. und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{27} \cdot H_{20} \cdot N_2O$
N	7,37 %	7,21 %.

Ausser diesen drei Kondensationen wurde von dem p. Amido-α-dinaphtylamin noch eine Acetylverbindung dargestellt.

Es wurde zu diesem Zweck das Amidoprodukt in einem Kölbchen mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid übergossen, wobei ebenfalls schon in der Kälte Reaktion eintrat. Zur Vollendung der Reaktion wurde eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, und dann die Masse in kaltes Wasser gegossen, wobei die Acetylverbindung als flockiger graulich-weisser Niederschlag ausfällt. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin, absolut unlöslich in Wasser.

Er wurde zur Analyse zuerst aus sehr verdünntem Alkohol, dann aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umkristallisiert. Schmelzpunkt 165°.

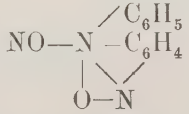
Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1937 gr Substanz lieferten 0,5716 gr CO_2 und 0,0955 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O$
C	80,49	80,98
H	5,48	5,52

Es wurden nun noch einige Versuche mit dem p. Nitroso-α-dinaphtylamin angestellt.

Jkuta (s. A. 243 S. 283) war es gelungen, das entsprechende p. Nitroso-diphenylamin in einen Diazokörper überzuführen, indem er zu der wässerigen Lösung seines schwefelsauren Salzes in der Kälte Natriumnitrit in grossem Überschuss zugab, da bei Zugabe von nur der berechneten Menge Nitrit sich das p. Nitroso-diphenylnitrosamin



bildete.

Das p. Nitroso-α-dinaphtylamin wird aber in der Kälte von verdünnter H_2SO_4 gar nicht gelöst, während

beim Erwärmen sofort die von Wacker angegebene Spaltung in α-Naphtylamin und Nitroso-α-naphtol eintritt.

Aus diesem Grunde war es unmöglich, auf die von Jkuta angegebene Weise den analogen Diazokörper zu erhalten; ich versuchte desshalb auf andere Weise, die Nitroso- durch die Diazo-gruppe zu ersetzen. Der Nitrosokörper wurde in Alkohol gelöst, verdünnte Schwefelsäure zugesetzt und unter Eiskühlung gasförmige salpetrige Säure eingeleitet.

Nach einiger Zeit schied sich eine braune harzige Masse aus, die nach dem Waschen mit Alkohol, Trocknen und Zerreiben ein braunes, in Alkohol und Äther unlösliches, amorphes Pulver darstellte. Dasselbe war jedoch kein Diazokörper, da es sich nicht in Wasser löste und auch beim Kochen mit letzterem keinen Stickstoff entwickelte. Auch das Nitroso-nitrosamin kann es nicht sein, da es keine Liebermann'sche Reaktion giebt.

Der Körper wurde einmal aus Benzol und Ligroin umkristallisiert (zu öfterem Umkristallisieren war die Menge des vorhandenen Materials zu gering) und zeigte den Schmelzpunkt 150°. Eine Analyse ergab Werte, die annähernd auf ein Dinitrodinaphtylamin hinzuweisen scheinen.

Es wurde nun mit dem Nitrosokörper die zuerst von Meldola (S. B. XII 2065) angegebene, von Nietzki und Otto (s. B. XXI S. 1745) aufgeklärte, Einwirkung auf Phenole studiert.

Es wurde zu diesem Zweck das salzsaure Salz des Nitrosokörpers mit β-Naphtol in molekularen Mengen in Eisessiglösung längere Zeit gekocht, wobei jedoch fast gar kein Farbenumschlag eintrat.

Mit der grössten Leichtigkeit erfolgt derselbe aber wenn man das Hydrochlorat des Nitrosokörpers einfach mit dem betreffenden Phenol zusammenschmilzt. So

wurde z. B. ersterer Körper allmählig in überschüssiges geschmolzenes β-Naphtol eingetragen. Beim jedesmaligen Eintragen zischt die Masse auf und es entweichen Wasserdämpfe. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer tiefblauen glasartigen Masse, die neben überschüssigem β-Naphtol das Hydrochlorat einer roten Farbbase enthält. Das Gemenge wurde fein pulverisiert und dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei das β-Naphtol in Lösung geht, während der Farbstoff als feines rotes Pulver zurückbleibt. Leider gelang es nicht den Körper kristallisiert zu erhalten, sodass für seine Analysenreinheit keine Garantie vorhanden war. Der Körper löst sich schwer in Alkohol, leicht in Äther und Benzol mit roter Farbe. Eisessig löst ihn mit schöner, intensiv violetter Farbe; aus der sehr konzentrierten Lösung scheidet sich ein essigsaures Salz in Form eines stahlblauen Pulvers aus, das unter dem Mikroskop deutlich kristallinische Struktur zeigt.

Das Hydrochlorat kann man in analoger Weise erhalten, durch Lösen der Base in alkoholischer Salzsäure; doch ist es bequemer, die Base in Benzol oder absolutem Äther zu lösen und einen langsamen Strom trockener gasförmiger Salzsäure einzuleiten; dabei fällt das Hydrochlorat als meerblaues kristallinisches Pulver aus, dasselbe wurde abfiltriert, mit einem Gemenge von Äther und alkoholischer Salzsäure gewaschen und zum Zweck einer Chlorbestimmung bei 100° getrocknet, dabei scheint aber das Salz einen Teil seines Chlorwasserstoffs verloren zu haben, da bei zwei Chlorbestimmungen ungefähr zwei Prozent Chlor weniger gefunden wurden, als die Theorie verlangt.

In genau derselben Weise, wie mit β-Naphtol wurde der Versuch auch mit Resorcin durchgeführt. Die hierbei entstandene Schmelze löste sich im Gegensatz zu der von β-Naphtol vollständig in verdünnter Natronlauge auf, ein Beweis, dass dieser Farbstoff

noch ein phenolisches Hydroxyl enthält. Die alkalische Lösung ist tiefrot gefärbt. Durch Zusatz von HCl im Überschuss wird das Hydrochlorat gefällt.

Dasselbe wurde aus Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure und etwas Äther umkristallisiert, abfiltriert mit salzsäurehaltigem Äther gewaschen und nach den, bei dem oben beschriebenen Hydrochlorat gemachten Erfahrungen nicht bei höherer Temperatur, sondern im Vakuum über Ätzkali getrocknet.

Bei der Chlorbestimmung lieferten 0,3457 gr Substanz, 0,1245 gr Chlorsilber, was einem Chlorgehalt von 8,91 % entspricht.

Nach Nietzki und Otto (s. B. XXI S. 1745) verlaufen diese Reaktionen unter Austritt von einem Molekül H_2O und 2 H-Atomen, so dass dem aus Resorcin und p. Nitroso-α-dinaphtylamin dargestellten Produkt folgende Formel zukäme $C_{26}H_{16}N_2O_2$. Das Hydrochlorat dieses Körpers würde einen Chlorgehalt von 8,36 % verlangen.

Die angegebene Reaktion wurde qualitativ noch mit mehreren andern Phenolen ausgeführt. Die Lösungen in Eisessig oder alkoholischer Salzsäure zeigten Nuancen von violett bis tiefblau. Die Lösungen in konzentrierter H_2SO_4 sind grün.

Alle diese Körper verhalten sich wie wahre Farbstoffe; sie lassen sich reduzieren zu unbeständigen Leukoprodukten, die sich an der Luft schnell wieder färben.